Jod, sein Vorkommen und seine Bestimmung in geringen Quantitäten.

Über ein Oxydationsprodukt der Phenylhydrazinsulfosäure und dessen Verwendbarkeit als Indikator.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

der

Friedrich-Alexanders-Universität zu Erlangen

vorgelegt von

Joseph Popp

aus Hirschau.

Tag der mündlichen Prüfung: 2. Juli 1902.

ACAD. LUDOVIC. BAT. BIBL.

Erlangen 1903.

K. b. Hof- u. Univ.-Buchdruckerei von Junge & Sohn.

141

Jod, sein Vorkommen und seine Bestimmung in geringen Quantitäten.

Bei einer grossen Anzahl quantitativer Arbeiten, besonders bei solchen, wo es sich um so kleine Gewichtsmengen handelt, dass kein gewichtsanalytisches, in vielen Fällen selbst nicht mehr ein titrimetrisches Verfahren angewendet werden kann, ist die Quantitätsbestimmung auf kolorimetrischem Wege mit Vorteil anwendbar; so werden z. B. Ammoniak, salpetrige Säure, Eisen, Kupfer und Blei öfters kolorimetrisch bestimmt; eine derartige Bestimmung ist dann um so vorteilhafter, wenn die anderen Bestimmungsmethoden nicht einfach sind und viel Zeit in Anspruch nehmen, wie dies z. B. der Fall ist bei der Ermittelung sehr kleiner Jodmengen.

Insbesonders gewann das Vorkommen von Jod in sehr geringen Mengen und dessen Bestimmung ein allgemeines Interesse durch die Entdeckung von Baumann[1]), dem es gelang, Jod als regelmässigen Bestandteil der Schilddrüse nachzuweisen und die davon abhängigen tiefgreifenden physiologischen Veränderungen im Organismus darzuthun.

Es drängt sich nun zunächst die Frage auf, woher das Jod stammt und welche Wanderung es in der Natur macht, bis es in dem Organismus aufgestappelt physiologisch wirkt. Die Antworten auf diese Fragen

---

[1]) Hoppe-Seylers Zeitschr. für physiolog. Chemie, XXI, p. 319 (1895).

sollen im folgenden zunächst eine Zusammenfassung finden:

Alles Jod entstammt den Gesteinen und ist sicherlich auf pneumatolytischem Weg dorthin gelangt; denn es vertritt in fluorhaltigen Mineralien das Element Fluor z. B. im Jodapatit bei Amberg, der charakteristisch für die Randzone pneumatolytischer Gesteine ist. In Sedimentärgesteinen ist Jod nachgewiesen, im Dolomit und ausserdem in Steinkohlen. Durch Verwitterung jodhaltiger Gesteine gelangt Jod in die im Boden zirkulierenden Gewässer; allerdings gelang es dem Verfasser nicht, Jod in Naturwässern nachzuweisen, selbst nicht bei Anwendung von Spiritusheizung zur Verdampfung, wodurch ein Verlust von etwaigem Jodgehalt vermieden werden sollte. Trotz dieser Vorsichtsmassregel konnte Jod in Quellen des oberen dolomithaltigen Juras nicht konstatiert werden, ebensowenig im Wasser aus dem Diluvialgebiet. Von der Amberger Apatitzone konnten leider Wasserproben zur Untersuchung nicht erhalten werden.

Physiologische Thatsache jedoch ist, dass bei genügender Jodzufuhr normale Entwicklung der Schilddrüse stattfindet, während bei Jodmangel Kropfbildung eintritt (Steiermark), was doch vermutlich nur durch den Mehr- oder Mindergehalt des Wassers an Jod erklärt werden kann.

Einen weiteren Beweis für den Jodgehalt des Wassers liefern die Pflanzen; so sind ausser den Seetangen als jodhaltig bekannt: Ranunkulusarten, Nasturtium und Menyanthes u. s. w. Bekannt ist ferner die Anwendung Oenanthe Phellandrii fructus in der Tierarzneikunde gegen Kropf wegen des Jodgehaltes, der vom Verfasser an Exemplaren hiesiger Gegend nach-

gewiesen wurde. Die alte Therapie enthält noch viele Pflanzen, die gegen Kropf Anwendung fanden, deren etwaige Wirksamkeit aber auf Jod allein nicht zurückzuführen ist, da z. B. in der Asche von sedum minimum Jod nicht nachgewiesen werden konnte. Und wie die neuesten Untersuchungen von Arm. Gautier[1]) ergeben haben, ist Jod überall meist in Form organischer Verbindungen vorhanden; nur Meerwasser in Tiefen von 780—980 m enthält anorganische Jodverbindungen, weil in solchen Tiefen organische Wesen, die Jod ansammeln könnten, nur spärlich mehr vorkommen. Sind hiergegen Organismen vorhanden, so speichern diese entweder durch ihren Gesamtorganismus oder durch gewisse Organe Jod auf. Letztere Fähigkeit kommt ausser den Pflanzen in besonderer Weise dem Tierreich zu. Da das Jod, wenn auch in ungeheurer Verdünnung im Meerwasser vorhanden ist, so sind es hauptsächlich Meeresbewohner, welche infolge des Wasserlebens in beständiger Berührung mit den gelösten Jodverbindungen sind, und daher mehr als die landbewohnenden Organismen Jod anzusammeln vermögen. Ähnlich verhält es sich ja auch mit den jodhaltigen Landpflanzen, welche meist an wasserreichen Standorten sich finden. Schon seit den ältesten Zeiten hat die Heilkunde in dem gemeinen Badeschwamm ein besonders jodreiches Lebewesen erkannt. Die Schwammkohle hat bereits am Ende des 13. Jahrhunderts Arnoldus Bacchuone[2]) empfohlen; aber erst 1819 wies Fyfe das Jod als wirksames Prinzip nach.

---

[1]) Deutsche Zeitschr. f. angew. Chemie 1899.

[2]) Erich Harnack, Münchener mediz. Wochenschrift 1896, p. 198.

Wenn nun, wie erwähnt, gerade der Dolomit jodhaltig ist, so dürfte nach meiner Ansicht das Jod auf die Schwämme zurückzuführen sein; denn die sogenannte Schwammfacies des Dolomits rührt von den vorweltlichen Schwämmen her, welche im Jurameer das Jod ebenso aufspeicherten, wie die heutigen Schwammarten in unseren Gewässern.

Als jodhaltige Organismen sind weiter bekannt: die Korkkoralle (Alcyoneum digitatum Landerer), dann Austerschalen, Blutegel, Häringslacke u. s. w.[1]) Durch die Nahrung gelangt Jod in höhere Organismen, wie dies jüngst ausser Baumann auch P. Bourcet[2]) nachwies; letzterer fand Jod nicht nur in der Schilddrüse, sondern fast in jedem Organ, wenn auch in weit geringerer Menge. Insbesonders scheinen die keratinhaltigen Teile, wie Federn, Haare, Nägel und Haut Träger des Jods zu sein, wie dies ja auch bei der Harnsubstanz der Schwämme zutrifft.

Im Organismus ist dann Jod berufen, eine wichtige Rolle zu spielen, was bei Jodmangel durch Degeneration einzelner Organe hervortritt, der man durch künstliche Jodzufuhr wie Thyrojodin entgegenzuarbeiten gelernt hat.

Diese neuesten Entdeckungen, sowie die weite Verbreitung des Jods, das jedoch stets nur in geringer Menge auftritt, dürfte die Prüfung auf die Brauchbarkeit der bekannten kolorimetrischen Bestimmungsmethode für Jod rechtfertigen; insbesonders erscheint angezeigt, die unterste bestimmbare Grenze des Jodgehaltes nachzuweisen.

---

[1]) Harnack, Münchener mediz. Wochenschr. 1896, p. 198.

[2]) Compt. rend. 131, 392.

Berichte über einschlägige Arbeiten liegen vor von Trommsdorff, der die durch salpetrige Säure bewirkte Bläuung von Jodstärkelösung zu einem kolorimetrischen Verfahren zur Bestimmung der salpetrigen Säure ausgearbeitet hat[1]); weiters von Rabourdin[2]) und das von Baumann und Roos verbesserte Verfahren[3]).

Experimenteller Teil.

Zur Ausführung wurde das einfachste, allgemeine kolorimetrische Verfahren benützt; es wurde in einem zirka 100 ccm fassenden und dünnglasigen Reagierzylinder das zu untersuchende Wasser mit Stärkelösung, Schwefelsäure und Wasserstoffsuperoxyd versezt und dann im durchfallenden Licht mit einer Reihe von Zylindern verglichen, welche in der gleichen Flüssigkeitsmenge Jodkaliumlösungen von verschiedener bekannter Konzentration enthielten; die Farbe der Untersuchungsflüssigkeit (zur Untersuchung wurden jodhaltige Mineralwasser verwendet) muss sich vollkommen decken mit der einer Lösung von bekanntem Jodkaliumgehalt, und da unter denselben Bedingungen gleicher Färbung auch gleiche Mengen färbender Substanz entsprechen, findet man durch Umrechnung von Jodkalium auf Jod den Gehalt an Jod in der Untersuchungsflüssigkeit.

---

[1]) Zeitschr. f. analyt. Chemie v. R. Fresenius 8, 358.

[2]) Liebigs Annalen 76, p. 375.

[3]) Zeitschr. f. physiologische Chemie XXII, 2.

Zur Verwendung gelangten folgende Lösungen:

1. verdünnte Schwefelsäure 10 %ig,
2. käufliches Wasserstoffsuperoxyd,
3. Stärkelösung.

In je 50 ccm Jodkaliumlösung von verschiedener Konzentration wurden zugetan 10 ccm Stärkelösung, 2 ccm Wasserstoffsuperoxyd und 2 ccm Schwefelsäure; nach ungefähr sechsstündigem Stehen in den verstöpselten Reagiergläsern zeigte sich deutlich der Unterschied in der Färbung der verschiedenen Lösungen. Hervorzuheben ist, dass bei dieser Bestimmung, wo es auf ausserordentlich kleine Mengen von Jod ankommt, Wasserstoffsuperoxyd den Vorzug hat vor andern Oxydationsmitteln, wie sie zur Abscheidung von Jod verwendet werden. Bei Anwendung von Chlor kann man leicht durch Überschuss Verluste an Jod erleiden infolge Bildung von Chlorjodverbindungen. Beim Gebrauch von salpetriger Säure spielt eine schon verhältnismässig geringe Temperaturerhöhung eine Rolle, eine Beobachtung, auf die Tschirikow aufmerksam macht[1]), wonach die Temperatur von 20° die durch sehr verdünnte Lösungen von salpetriger Säure zu bewirkende Jodstärkereaktion verhindert. Bei Wasserstoffsuperoxyd konnte diese Erscheinung bei so geringen Temperaturschwankungen nicht beobachtet werden.

Zur Bestimmung der Grenze, innerhalb welcher die durch die Jodstärkereaktion hervorgerufene Bläuung quantitativ verwendet werden kann, wurden mehrere Versuchsreihen aufgestellt. 0,2 g reinstes Jodkalium

---

[1]) Chem. Ztg. 1892, XVI, Rep. 13.

wurden gelöst und die Lösung zu einem Liter verdünnt und damit die verschiedenen Konzentrationen hergestellt. Die Versuchsreihe von 0,01 g—0,1 g Gehalt von JK im Liter lässt zwar den Unterschied in der Färbung erkennen, besonders von 0,01—0,06 g JK im Liter; jedoch sind Zwischenstufen z. B. 0,065 für quantitative Zwecke nicht brauchbar.

I. Reihe.

Verdünnung	Gehalt an JK im Liter	Gehalt an J im Liter
10 : 200	0,01	0,00765
10 : 100	0,02	0,01530
15 : 100	0,03	0,02295
20 : 100	0,04	0,0306
10 : 40	0,05	0,03825
30 : 100	0,06	0,04590
35 : 100	0,07	0,05355
40 : 100	0,08	0,06120
45 : 100	0,09	0,06885
50 : 100	0,1	0,0765

II. Reihe:

Verdünnung	Gehalt an JK im Liter	Gehalt an J im Liter
1:10 der vorigen Lösung	0,001	0,000765
	0,002	0,00153
	0,003	0,002295
	0,004	0,003060
	0,005	0,003825
	0,006	0,00459
	0,007	0,005355
	0,008	0,006120
	0,009	0,006885

Die Färbung, welche mit den Lösungen dieser Reihe erhalten wurde, eignet sich sehr gut für quantitative Zwecke, da der Farbunterschied der einzelnen deutlich wahrzunehmen ist. Als Grenze nach unten ist für quantitative Arbeiten der Gehalt von mindestens 0,0007 g Jod im Liter aufzustellen, da bei dem nunmehr auftretenden Opalisieren ein Unterschied weiter nicht mehr zu erkennen ist. Wie bereits erwähnt, sind Zwischenstufen von 0,05 g Gehalt an JK ab nicht mehr zu erkennen, da die Färbung zu intensiv ist; wohl aber eignen sich Konzentrationen, welche nicht mehr als 0,04 g JK im Liter enthalten, für quantitative Bestimmungen. Als die günstigten Lösungen für die Analyse erwiesen sich, solche mit 0,01—0,02 g JKgehalt im Liter, weil die Zwischenstufen vollkommen klar und deutlich sich gegenseitig in der Färbung abheben.

III. Reihe.

Verdünnung	Gehalt an JK im Liter	Gehalt an J im Liter
11 : 200	0,011	0,00842
12 : 200	0,012	0,00918
13 : 200	0,013	0,00995
14 : 200	0,014	0,01071
15 : 200	0,015	0,01148
16 : 200	0,016	0,01224
17 : 200	0,017	0,01301
18 : 200	0,018	0,01377
19 : 200	0,019	0,01454

Für die praktische Brauchbarkeit dieser Methode zur Analyse von Jodwässern genügt auch diese Reihe vollkommen, da der Jodgehalt der bekannten Jodquellen nach zuverlässigen Analysen 0,3 g in 10000 ccm nicht übersteigt.

Als Beweis diene folgende Tabelle:

Name der Quelle	Analytiker	Jodgehalt in 10000
Bad Hall	Hofrat Ludwig	0,287
Adelheidsquelle	Struve	0,242
Kempten	Buchner	0,173
Wildegg	(Buaer)	0,221
Lippik (Slavonien)	—	0,267
Adelheidsquelle	Hyg. Inst. München	0,2547

Ist die Färbung des zu untersuchenden Wassers zu intensiv und deckt sie sich mit keiner Lösung der dritten Reihe, so ist es zweckmässiger, die Untersuchungsflüssigkeit um das Doppelte zu verdünnen, als mit einer vierten Reihe zu arbeiten, welche die Konzentrationen von 0,021—0,03 g JK enthält, da die Farbenunterschiede hier nicht so deutlich wahrzunehmen sind.

Geprüft wurden nach der kolorimetrischen Methode zwei Jodwässer, das eine von der Adelheidsquelle, das andere von der Tassiloquelle in Bad Hall. Der gefundene Jodgehalt deckt sich vollkommen mit den früheren Analysen. Nach den Untersuchungen, welche im hygienischen Institut München gemacht wurden, beträgt der Gehalt an JNa der Adelheidsquelle 0,0301 g im Liter, also 0,02547 g an Jod.

Da der Gehalt an Jod für Reihe III zu hoch befunden wurde, wurden 25 ccm Mineraljodwasser mit 25 ccm Wasser verdünnt und mit den Probelösungen der III. Reihe verglichen. Die Färbung entsprach nicht ganz genau der Lösung von 0,01224 g Jod im Liter, so dass das Mittel von dieser und der nächsten Lösung genommen wurde; es ergab sich

$$\begin{array}{r} 0{,}01224 \\ 0{,}01301 \\ \hline 0{,}02525 : 2 = 0{,}01263 \end{array}$$

oder für das unverdünnte Mineralwasser 0,02525 g Jod, was gegenüber der früheren Untersuchung eine Differenz von 0,0002 g Jod im Liter ausmacht.

Das Mineralwasser von Hall wurde ebenfalls verdünnt und die Färbung lag zwischen den Lösungen mit 0,01377 bezw. 0,01454 g Jodgehalt, so dass sich für das Mineralwasser von Hall ein Gehalt von 0,02831 g Jod ergab gegenüber 0,0287 g im Liter nach der Analyse von Hofrat Professor Ernst von Ludwig.

So ergibt sich denn mit Folgerichtigkeit, dass die kolorimetrische Bestimmungsmethode von sehr kleinen Mengen Jod mit um so grösserem Vorteil verwendet werden kann, als sie vor den anderen Methoden den Vorzug der leichten und rascheren Ausführung besitzt, ohne dass die Genauigkeit darunter beeinträchtigt würde.

Über ein Oxydationsprodukt der Phenylhydrazinsulfosäure und dessen Verwendbarkeit als Indikator.

Die Hydrazine sind Körper, die von Oxydationsmitteln leicht angegriffen werden; so entstehen z. B. durch gemässigte Oxydationsmittel wie durch Quecksilberoxyd aus den Hydrazinsalzen Diazoverbindungen, während sich die substituierten Hydrazine anders verhalten; die Alkylhydrazine der α-Reihe liefern nämlich bei der Oxydation Azoverbindungen, anderseits werden die der β-Reihe entweder unter Stickstoffentwicklung in sekundäre Aniline verwandelt, oder sie bilden die sog. Tetrazone.

Behandelt man primäre Hydrazine wie Phenylhydrazin oder 1,4-Phenylhydrazinsulfosäure mit Alkohol und wässriger Kalilauge, so ist der Verlauf der Oxydation ein von den ebenerwähnten Reaktionen verschiedener. Lässt man nämlich diese Mischung längere Zeit den Einwirkungen der freien Luft ausgesetzt, so tritt allmählich von oben nach unten eine intensivrote Färbung auf.

Dass das so erhaltene Produkt keine Diazoverbindung sein kann, erhellt aus den allgemeinen Eigenschaften dieser Körper, unter denen sich bisher keiner mit so ausgesprochener Färbung gefunden hat, die im Gegenteil meist farblos sind. Vielmehr scheint die Verbindung der Farbe nach den Azokörpern anzugehören. Der Klassifizierung als Tetrazon widerspricht die Farbe des Körpers; denn die bisher bekannten Tetrazone sind farblos. Ein von den bis-

herigen derartig verschiedenes Oxydationsprodukt der Hydrazine rechtfertigt somit genügend eine eingehendere Untersuchung.

Zur Herstellung des Körpers werden 50 g der käuflichen Phenylhydrazinsulfosäure mit 200 ccm 96 % Alkohol in einer Schale verrieben und soviel Kalilauge zugegeben, bis die Phenylhydrazinsulfosäure sich löst; die Mischungen werden mit Wasser verdünnt und in einem weiten, offenen Gefäss mehrere Tage bei gewöhnlicher Temperatur der freien Luft ausgesetzt. Die Flüssigkeit färbt sich dabei intensiv-rot. Da die Rotfärbung zunächst an der Oberfläche auftritt, so ergibt sich als zwingende Folgerung, dass nicht die wässrig-alkoholische Kalilauge als Oxydationsmittel fungiert, vielmehr der Sauerstoff der Luft oxydierend wirkt. Einleiten von Sauerstoff oder Rühren mittels Wittschen Rührers bewirkt keine Beschleunigung des Oxydationsprozesses. Steht die rote Flüssigkeit zu lange an der Luft, so färbt sie sich infolge der Kohlensäure gelb, ein Farbenumschlag, der die Grundlage zur späteren Verwendung des Körpers als Indikator bildet. Nach 3—4 tägigem Stehen wird sich allmählich das ganze Flüssigkeitsquantum tiefrot gefärbt haben.

Zur Isolierung des überaus leicht wasserlöslichen Körpers wird die oxydierte Flüssigkeit mit Kochsalz bis zur annähernden Sättigung versetzt und filtriert. Das Filtrat wird mit Vermeidung jeglicher Erwärmung mit soviel konzentrierter Salzsäure versetzt, bis oben die Abscheidung von dunkelbraunen Flocken beginnt. Diese werden filtriert und der Niederschlag auf einem Tonteller getrocknet; es empfiehlt sich, den Körper in starksaurer Lösung nicht lange stehen

zu lassen, weil die Gefahr einer Zersetzung unter Gasentwicklung naheliegt.

Der so erhaltene Körper ist braun gefärbt und löst sich sehr leicht in Wasser; in Säuren löst er sich in hellgelber Farbe; mit kaustischen Alkalien und alkalischen Erden gibt die wässrige Lösung eine intensiv-rote Färbung, mit sekundären Alkalikarbonaten eine mehr zwiebelrote; der Körper ist selbst gegen schwache Säuren sehr empfindlich.

Eigentümlich ist sein Verhalten gegen konzentrierte Salzsäure und Erwärmen; versetzt man nämlich die rote Lösung mit konzentrierter Salzsäure, so wird die Flüssigkeit zunächt gelbrot, während bei Überschuss der erwähnte Niederschlag sich abscheidet. Erwärmt man die gelbrote Lösung, so wird sie farblos und auf Zusatz von Alkali wieder rot; es liegt also die Vermutung nahe, dass beim Erwärmen mit Salzsäure eine Umlagerung stattfindet, die mit Alkali zum Teil wieder rückgängig gemacht wird.

Auf Grund der erwähnten Eigenschaften ist klar, dass sich der Körper zum qualitativen Nachweis von kaustischen Alkalien neben kohlensauren sehr eignet, ein Vorteil gegenüber den bekannten Indikatoren. Weiters indiziert er freie Kohlensäure selbst in geringer Menge und kann z. B. zum Nachweis der CO_2 beim Atmungsprozess besser Verwendung finden als Kalkwasser, das ja leicht zu diesem Zweck unbrauchbar wird; durch Einhauchen in ein mit der Indikatorlösung gefülltes Reagensglas schlägt die Farbe alsbald vom intensiv Rot in Hellgelb um.

Zur näheren Charakterisierung, insbesonders zur Ermittlung der Zusammensetzung des Körpers wäre es erforderlich, denselben für sich frei von der Basis

zu gewinnen. Zu diesem Zwecke wurde die der Kaliverbindung entsprechende Bariumverbindung hergestellt, wobei zur Vermeidung eines Niederschlages von $BaCO_3$ die Oxydation mittels CO_2 freier Luft bewerkstelligt wurde. Aus der entstehenden intensivroten Lösung sollte mittels CO_2 Ba wieder entfernt werden; es tritt hierbei eine sofortige Abscheidung von $BaCO_3$ ein unter Gelbfärbung der Lösung; diese gelbe Lösung gibt aber mit KOH abermals einen weissen Niederschlag und erst bei überschüssiger Kalilauge tritt wieder Rotfärbung ein. Es wird also vermutlich durch CO_2 das überschüssige Barium, durch KOH aber das im Körper gebundene Ba entfernt und letzteres durch K ersetzt.

Auf diese Weise konnte der Körper von der Basis sowenig befreit werden, als durch Herstellung der Ca-Verbindung. Auch Fällung der Metallsalze führten nicht zum Ziele. Ebenso resultatlos war das Versetzen mit Essigsäure und fraktionierte Fällung mit absolutem Alkohol.

Nach Darstellung und Zusammensetzung der Kaliverbindung analog ist die Natrium- und Ammoniumverbindung, nur unterscheidet sich die Natriumverbindung durch eine weniger intensive Rotfärbung, die bei der Ammoniakverbindung etwas ins Bräunliche spielt.

Wie mit C_2H_5OH lässt sich auch durch CH_3OH ein gleichgefärbter Körper erhalten.

Nachdem auf angegebenem Wege eine Befreiung des Körpers von der Base nicht möglich war, wurde die alkalihaltige Substanz und zwar die Kaliverbindung zur Analyse verwandt. Zu diesem Zwecke wurde die Substanz in folgender Weise gereinigt.

Man löst das ausgesalzene Produkt in tunlichst wenig Wasser, filtriert und setzt überschüssige konzentrierte Salzsäure zu, bis eben die Abscheidung eines feinen Niederschlages erfolgt, der nach dem Trocknen auf dem Tonteller eine schöne stahlblaue Farbe zeigt. Da der Körper einen Aschenbestandteil (jedenfalls von der überschüssigen Base herrührend) sehr hartnäckig zurückhält, ist es zweckmässig, die Reinigung zu wiederholen; man erleidet hierbei grosse Verluste und die Ausbeute des für Analysen brauchbaren Materials ist sehr gering. Im trockenen Zustande konnte an dem Körper bisher keine Zersetzung beobachtet werden. Vor der Analyse, die wegen der Unreinheit des Körpers nur einen Schluss auf dessen Klassifizierung ermöglichen sollte, wurde das Produkt mehrere Tage über Ätznatron im Vakuum getrocknet. Stickstoff wurde volumetrisch nach Dumas bestimmt; zur Bestimmung von S wurde die Substanz mit Ätzkali und Salpeter geschmolzen und S als $BaSO_4$ bestimmt.

0,2017 g Substanz gaben bei 11° und 728 mm B 20,1 ccm Stickstoff.

0,2052 g Substanz gaben bei 10° und 730 mm B 20,2 ccm Stickstoff.

0,1923 g Subst. gaben 0,2404 g CO_2 u. 0,0087 g H_2O

0,1868 g „ „ 0,2315 g CO_2 u. 0,0084 g H_2O

0,1397 g Substanz gaben 0,0972 g $BaSO_4$.

Gefunden: 11,33 % N
4,52 % H
34,15 % C
9,59 % S.

Wie erwähnt kann die Analyse der Unreinheit der Substanz wegen keine zuverlässige sein, sondern sollte nur einigermassen dienen, den Körper zu charakterisieren; jedenfalls liegt eine Sulfosäure vor.

Anwendung des Körpers als Indikator.

Da der Körper, wie geschildert, mit Alkalien eine intensivrote Farbe hervorruft, mit Säuren hingegen ein Hellgelb zeigt, schien es angebracht, denselben auf seine Brauchbarkeit als Indikator für titrimetrische Zwecke zu untersuchen. Nachdem die Entwicklung der organischen Chemie in den letzten Jahrzehnten zwar eine grosse Anzahl neuer Indikatoren zu Tage gefördert hat, die jedoch bei näherer Prüfung bestimmten Anforderungen nicht entsprachen, möchte es eigentlich auf den ersten Blick unangebracht und undankbar erscheinen, dieser grossen Zahl einen hinzuzufügen; aber für Titrationen von kaustischen neben kohlensauren Alkalien ist trotz dieses scheinbaren Überflusses an Indikatoren bisher nur einer in die Praxis eingeführt worden; es war dies der von Degener[1]) vorgeschlagene, unter dem Namen Phenacetolin gebräuchliche Indikator. Wie wertvoll dieser Indikator für die Technik gewesen wäre, beweist die baldige Verwendung desselben in der Praxis; leider übertraf das Verfahren die alten Methoden nur an Raschheit der Ausführung, nicht aber an Genauigkeit

[1]) Zeitschrift für Zuckerindustrie, 1881 p. 357.

z. B. die Phenolphtaleinmethode mit vorausgegangener Chlorbariumfällung und Titration oder die noch ältere Chlorbariummethode mit Filtration oder endlich die sogenannte Gibelsche Methode; alle diese Verfahren erfordern viel Zeitaufwand. Auch hat Kippenberger[1]) ein Verfahren zur Bestimmung von Karbonaten neben Alkalien ausgearbeitet.

Zur Ermittlung der Brauchbarkeit des Indikators für quantitative Zwecke wurde eine Probe auf seine Empfindlichkeit angestellt gemäss der Tabelle, welche von H. Trommsdorff zusammengestellt[2]) worden ist. Verwendet wurde eine wässrige Lösung des Indikators im Verhältnis 1 : 100; mit 7—8 Tropfen dieser Lösung wurden 10 ccm $^1/_{10}$ Normalsalzsäure versetzt; die hellgelbe Färbung dieser Lösung gibt beim Titrieren mit $^1/_{10}$ KOH einen deutlichen Umschlag, sobald ein Überschuss von 0,3 ccm $^1/_{10}$ Normalkalilauge zugefügt wurde; der Farbkörper reiht sich, wie aus nachfolgender Tabelle (S. 24) ersichtlich ist, den Indikatoren ein, wie sie sich zu wissenschaftlichen und technischen Zwecken bewährt haben.

Zur weiteren Prüfung des Indikators wurde sodann $^1/_{10}$ Normalkalilauge allein titriert und dabei richtige Resultate erhalten, wenn immer frisch bereitete Kalilauge in Anwendung kam; bei einer Kalilauge, die mehrere Tage nur durch Öffnen des Stöpsels kurze Zeit dem Zutritte der Luft ausgesetzt war, zeigte sich eine Differenz von 0,1 —0,2 ccm auf 10 ccm titrierter KOH; der Grund für diese Fehler liegt darin, dass die Kalilauge CO_2 aus der Luft aufnimmt und

[1]) Zeitschrift für angewandte Chemie, 1894 p. 495—501.

[2]) Böckmann, Chemisch-technische Untersuchungsmethoden, 3. Aufl. I, 111.

Indikator	Lösung	Auf 100 ccm zu titrierender Flüssigkeit von der Lösung verwendet.	Verbrauchte ccm titrierter Lösungen
Phenolphtalein	1:100 Alkohol	0,5	Zur deutlichen Rotfärbung verbraucht 0,5 ccm $^1/_{100}$ KOH.
Methylorange	1:200 Wasser	0,05 0,1 0,2	Verbraucht 1 ccm $^1/_{100}$ HCl, zurück 0,9 ccm $^1/_{100}$ NH_3, wieder sauer 1 ccm $^1/_{100}$ HCl zurück 1 ccm $^1/_{100}$ KOH.
Äthylorange	1:400 30% Alk.	0,2	Verbraucht 3 ccm $^1/_{10}$ HCl.
Tropäolin	1:400 30% Alk.	0,1—0,2	Verbraucht 2,5 ccm $^1/_{10}$ HCl.
Indikator	**1:200 Alkohol**	**0,1—0,2**	**Verbraucht 0,1 ccm $^1/_{10}$ KOH, mit 0,2 ccm deutlicher.**
Phenacetolin	1:100 Wasser	0,5	Verbraucht 0,3 ccm $^1/_{10}$ KOH.
Gallein	1:2 Alkohol	0,1	Durch 1,2 ccm $^1/_{100}$ HCl bräunlich entfärbt, durch 1,6 ccm $^1/_{100}$ NH_3 violett, hierauf 1,2 ccm $^1/_{100}$ HCl, zurück durch 0,7 ccm $^1/_{100}$ KOH.
Fluorescein	1:100 Alkohol	0,1	Fluorescenz verschwunden durch 0,5 ccm $^1/_{10}$ HCl.
Lackmus	1:100 Wasser	0,2	Durch 0,1 ccm $^1/_{10}$ KOH.
Rosalsäure	1:100 0,6% Spir.	0,5	Verbraucht 0,7 ccm $^1/_{100}$ HCl, 0,8 ccm $^1/_{100}$ NH_3, 4,1 ccm $^1/_{100}$ KOH.
Kochenilletinktur	1:80 Wasser	0,5	Verbraucht 3 ccm $^1/_{100}$ HCl, 2,8 ccm $^1/_{100}$ NaOH.
Karminsäure	1:100 Wasser	0,5	Verbraucht 1,2 ccm $^1/_{100}$ NaOH, „ 0,8 ccm $^1/_{100}$ NH_3.
Korallin	1:100 Wasser	0,5	Verbraucht 0,6 ccm $^1/_{100}$ HCl, „ 0,8 ccm $^1/_{100}$ NH_3, „ 2,8 ccm $^1/_{100}$ NaOH.

so bildet der Indikator ein bequemes Mittel, selbst geringe Mengen von CO_2 in Normallaugen nachzuweisen. Ferner wurde beobachtet, dass bei der Titration ein grosser Überschuss von Säure zu vermeiden ist; beim Übertitrieren mit ca. 3—4 ccm $^1/_{10}$ HCl zeigte sich, dass man Zurücktitrieren mit Alkali nicht mehr die intensivrote Farbe erhielt, sondern ein schwächeres Rot, sodass also in saurer Lösung der Farbstoff angegriffen wird, worauf bereits bei den allgemeinen Eigenschaften hingewiesen wurde.

Verwendet:	Verbrauchte ccm $^1/_{10}$ HCl	Verbrauchte ccm $^1/_{10}$ KOH zurück	Nötig an: $^1/_{10}$ HCl —
10 ccm $^1/_{10}$ KOH	10,4	0,6	**9,8 ccm**
„ „	11,8	2,1	9,7 „
„ „	10,9	1,1	9,8 „
„ „	11,4	1,6	9,8 „
15,4 ccm $^1/_{10}$ KOH	16,3	1,0	**15,3** „.

Ebensogute Resultate wurden mit Schwefelsäure und Essigsäure erhalten.

Es ist also sicherlich die Voraussetzung gegeben, die man an einen Indikator zur Bestimmung von kaustischen Alkali stellt, und ebenso kann er Anwendung finden zur Bestimmung von Erdalkalien, wie sie namentlich in der Technik zur Ermittlung von Kalkmilch und Kalkwasser gefordert wird.

Um Alkali neben Karbonat zu bestimmen, wurden Mischungen von bekanntem Gehalt hergestellt, wobei die Karbonatlösung längere Zeit gekocht wurde, um etwa vorhandenes Bikarbonat zu entfernen.

Der Umstand, dass letztere eine zwiebelrote Färbung hervorrufen, während primäre nicht färben, hindert nicht, Ätzkali neben Karbonaten zu bestimmen;

denn solange noch freies Alkali vorhanden ist, ist die Bildung von primären Karbonaten ausgeschlossen; nur hat man nicht bis zum Eintritt der hellgelben Farbe zu titrieren, sondern bis zum Umschlag ins Zwiebelrot; es empfiehlt sich zur besseren Erkennung des Farbenumschlages eine Probeflüssigkeit von ausgekochtem Natriumkarbonat versetzt mit der gleichen Menge Indikator daneben zu stellen.

Ein Vorteil gegenüber dem Phenacetolin ist neben der gleichen Schärfe des Farbenumschlages der Umstand, dass der vorgeschlagene Indikator sich leicht in Wasser löst, während Phenacetolin nur in Alkohol löslich ist; gegenüber der oben erwähnten Kippenbergerschen Methode hat diese den Vorzug der leichteren Ausführung.

Gemischt wurden 10 ccm $^1/_{10}$ KOH mit Na_2CO_3; der Gehalt an Karbonat wurde ermittelt durch Titration mit $^1/_{10}$ HCl unter Anwendung von Kochenille als Indikator. Bei der Titration von KOH der Mischung mittels des neuen Indikators wurden 9,6 ccm $^1/_{10}$ HCl verbraucht.

Titrimetrische Bestimmung von freier und halbgebundener Kohlensäure im Wasser.

Da der Indikator selbst Spuren von CO_2 anzeigt, kann er auch Verwendung finden zur Bestimmung von Bikarbonaten, sogar dann, wenn sämtliche bisher bekannten Indikatoren versagen, nämlich, wenn noch freie Kohlensäure neben Bikarbonaten vorhanden ist, wie dies gerade bei quantitativen Wasseranalysen zu beachten ist. Diese Methode gewinnt dann an Be-

deutung durch ihre gleichzeitige Anwendung mit der, welche Lunge zur massanalytischen Bestimmung der festgebundenen CO_2 angegeben hat[1]). Durch Verbindung beider Methoden kann man durch Addition der Resultate rasch auf titrimetrische Art die Gesamtkohlensäure im Wasser ermitteln. Alle anderen bisher bekannten titrimetrischen Methoden zur Bestimmung von Bikarbonaten haben folgenden grossen Nachteil: man titriert immer mit Säure, weshalb die Gefahr vorhanden ist, dass durch Einträufeln der Normalsäure die schwache CO_2 ausgetrieben wird und so Verluste entstehen. Diesen Nachteil sucht Fresenius zu vermindern, weshalb er bei der Prüfung der Anwendbarkeit von Gallein zur Bikarbonatbestimmung ausdrücklich vorschreibt, möglichst schwache Säuren zu gebrauchen ($^1/_{100}$ Normalsäuren)[2]). Aus demselben Grunde empfehlen Will und Engel [3]) möglichste Verdünnung der Untersuchungsflüssigkeit unter Anwendung von geschlossenen Gefässen. Diese Gefahr von Kohlensäureverlusten lässt sich selbst in geschlossenen Gefässen nur verringern, jedoch nicht beseitigen und wird um so unangenehmer empfunden, als bei so geringen Mengen von CO_2, wie sie im Wasser enthalten sind, die Resultate verhältnismässig schon grosse Störungen erleiden. Denselben Nachteil haben die von Kippenberger vorgeschlagenen Indikatoren neben dem weiteren, dass bei ihrer Verwendung die Bestimmung durch die hierzu nötige Umrechnung eine umständlichere ist. Dazu kommt, dass die

---

[1]) Fresenius, Quantitative Analyse I 449, II 191 u. 211.

[2]) Fresenius u. Schranz, Zeitschrift für analytische Chemie 35, 334.

[3]) Zeitschrift für analytische Chemie 19, 457.

genannten massanalytischen Methoden an dem Nachteil kranken, lediglich eine Bestimmung von CO_2 in Bikarbonaten der sog. halbgebundenen Kohlensäure zu ermöglichen, dass dagegen eine gleichzeitige Bestimmung von etwa vorhandener freier Kohlensäure auf neuem Wege gesucht werden muss. So hat Pettenkofer[1]) eine Bestimmung angegeben, die infolge der hierzu nötigen Lösungen viel Zeit in Anspruch nimmt und dennoch zu niedrige Werte liefert. Eine Verbesserung der Genauigkeit derselben Methode hat zwar Wolfhügel[2]) angegeben; aber die Langwierigkeit wurde von ihm ebensowenig vermieden, als sie ein weiterer Verbesserer, Trillich[3]), zu beseitigen vermocht hat. Eine andere Methode ist dann die rein gewichtsanalytische, wodurch man zunächst die Gesamtkohlensäure mittels $Ca(OH)_2$ ausfällt, in Essigsäure löst und mit oxalsaurem Ammonium die von Ca gebundene CO_2 ermittelt und aus dem Filtrat von Calciumoxalat die an Mg gebundene CO_2 bestimmt. Indem man dann aus der gleichen Flüssigkeitsmenge durch $^1/_2$stündiges Kochen CO_2 austreibt, kann man den Gehalt an halbgebundener plus freier CO_2 ermitteln. Dieses Verfahren verbindet den Nachteil der Langwierigkeit mit dem der Ungenauigkeit, weil leicht CO_2 aus der Luft von $Ca(OH)_2$ aufgenommen wird.

Zur Bestimmung der halbgebundenen und freien Kohlensäure habe ich deshalb folgenden Weg eingeschlagen, wobei als Untersuchungsobjekt gewöhn-

[1]) Im Journal für praktische Chemie 1861 I 31.

[2]) Wasseruntersuchung p. 183 vorgeschlagen.

[3]) Berichte über die 8. Versammlung bayerischer Vertreter der angew. Chemie in Würzburg.

liches Brunnenwasser diente. 50 ccm wurden in einem Becherglas mit 3 Tropfen Indikator versetzt und aus einer Bürette $^1/_{10}$ Normalkalilauge zugegeben. Unter allen Umständen empfiehlt sich Wasser, das keine Kohlensäure enthält, zum Vergleich in derselben Weise zu behandeln.

Es ergab sich für 50 ccm H_2O 5,5 ccm $^1/_{10}$ KOH also 0,242 g CO_2 im Liter (freie und halbgebundene Kohlensäure).

Gewichtsanalytische Kontrolle:

I. Gesamtkohlensäure im Liter:

$$\left.\begin{matrix}0{,}0894\\0{,}0898\end{matrix}\right\}\ \text{g CaO} \quad \text{oder} \quad 0{,}2812\ \text{g } CO_2 \text{ an Ca geb.}$$

$$\left.\begin{matrix}0{,}0516\\0{,}0513\end{matrix}\right\}\ \text{g } Mg_2P_2O_7 \quad \text{oder} \quad \frac{0{,}0813\ \text{g } CO_2 \text{ an Mg.}}{0{,}3625\ \text{g } CO_2.}$$

II. Festgebundene Kohlensäure im Liter:

$$\left.\begin{matrix}0{,}0273\\0{,}0272\end{matrix}\right\}\ \text{g CaO} \quad \text{oder} \quad 0{,}0856\ \text{g } CO_2 \text{ an Ca.}$$

$$\left.\begin{matrix}0{,}0516\\0{,}0513\end{matrix}\right\}\ \text{g } Mg_2P_2O_7 \quad \text{oder} \quad \frac{0{,}0320\ \text{g } CO_2 \text{ an Mg.}}{0{,}1176\ \text{g } CO_2 \text{ festgeb.}}$$

Nach Lungescher Methode ergab sich 0,1168 g CO_2 im Liter.

Also an freier u. halbgebundener CO_2 0,2449 g CO_2 gegenüber der titrimetrisch gefundenen 0,242 g.

Die Untersuchung eines anderen Quellwassers ergab:

Angewendet 50 ccm H_2O

Verbrauch an $^1/_{10}$ KOH: 11,5— 9,0 = 2,5 ccm
14,1—11,5 = 2,6 ccm
16,6—14,1 = 2,5 ccm

wobei immer ein deutlich erkennbarer Farbenumschlag auftrat; daraus berechnet sich 0,1100 g CO_2.

Es kann also der Indikator praktische Verwendung finden bei der Bestimmung von CO_2 in Wasser.

Mag sich nun bei Verwendung des vorgeschlagenen Indikators dagegen anführen lassen, dass das subjektive Farbenempfinden des Beobachters unter Umständen verschiedene Beurteilung zur Folge haben kann, so hafteten ja ähnliche Mängel auch Körpern an, die erst nach langjähriger Arbeit gereinigt heute höheren Anforderungen genügen, wie z. B. bei Lackmus dies der Fall war, dessen Darstellung erst im Laufe der Zeit mannigfach verbessert wurde.

Beide Arbeiten dienten zum Teil als Relation für das Lehramtsexamen und wurden dann seit 1901 unter Anleitung des Herrn Professor Dr. Karl Paal abgeändert und auf vorliegende Form erweitert.

Der hochverehrten Direktion der badischen Anilin- und Sodafabrik Ludwigshafen, welche mir das Material für die zweite Arbeit in bereitwilligster Weise zur Verfügung stellte, spreche ich auch an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank aus.

Insbesonders aber danke ich Herrn Professor Dr. Karl Paal für die liebenswürdige Unterstützung bei der Ausführung dieser Arbeit.

Lebenslauf.

Joseph Popp, Sohn des Privatiers Johann Popp und dessen Ehefrau Therese Popp, geb. Ebneth, katholischer Konfession, wurde am 30. Juni 1872 zu Hirschau, Bez.-Amt Amberg, geboren.

Nach Besuch der Volksschule seines Heimatortes besuchte er von 1883—1892 das humanistische Gymnasium in Amberg und hörte nach der Maturitätsprüfung als Studierender an der technischen Hochschule sowie an der Universität in München technische und naturwissenschaftliche Vorlesungen. Im Juli 1895 unterzog er sich am Polytechnikum der chemisch-technischen Vorprüfung, im Oktober 1896 legte er die Prüfung für das Lehramt in den beschreibenden Naturwissenschaften und 1898 die Prüfung für das Lehramt der Chemie an Mittelschulen ab.

Im Herbste 1898 wurde er zum Lehramtsassistenten an der Realschule Neumarkt i. O. und 1899 zum Reallehrer für Chemie und Naturbeschreibung an der gleichen Anstalt ernannt.